

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	マーク(参考)
C01F 7/16		C01F 7/16	4G031
B01J 21/16		B01J 21/16	M 4G069
C04B 35/443		C04B 35/44	101 4G076

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平10-278650

(22)出願日 平成10年9月30日(1998.9.30)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 山本 敏生

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100099195

弁理士 宮越 典明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スピネル製造用混合溶液および該混合溶液を用いてスピネルを製造する方法

(57)【要約】

【課題】 $MgAl_2O_4$ スピネル相以外の結晶相が共存しないスピネルを製造するための混合溶液、および、該混合溶液を用いて上記スピネルを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 (1) ジエチレングリコールのような沸点が120°C以上の水溶性有機物を共存させたスピネル製造用混合溶液、(2) クエン酸のようなカルボキシル基を持つ有機化合物のアルミニウム塩と同マグネシウム塩よりなるスピネル製造用混合溶液であって、この(1)または(2)の混合溶液を乾燥し、加熱焼成して複合酸化物(スピネル)に転化させること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スピネル製造用混合溶液として、沸点が120°C以上の水溶性有機物が共存してなることを特徴とするスピネル製造用混合溶液。

【請求項2】スピネル製造用混合溶液として、水溶性無機アルミニウム塩、水溶性無機マグネシウム塩および沸点が120°C以上の水溶性有機物を含む溶液からなることを特徴とする請求項1に記載のスピネル製造用混合溶液。

【請求項3】前記水溶性有機物が、沸点が120°C以上の一価アルコール、多価アルコールのモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、または、沸点が120°C以上の上記多価アルコールのポリマーを含む水溶性高分子化合物、単糖類、二糖類、多糖類、炭水化物、カルボン酸類およびその塩、界面活性剤であることを特徴とする請求項1または2に記載のスピネル製造用混合溶液。

【請求項4】前記水溶性高分子化合物が、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸およびその誘導体、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、セルロースおよびその誘導体であることを特徴とする請求項3に記載のスピネル製造用混合溶液。

【請求項5】スピネル製造用混合溶液として、水溶性のカルボン酸（カルボキシル基を持つ有機化合物）のアルミニウム塩と、水溶性のカルボン酸（カルボキシル基を持つ有機化合物）のマグネシウム塩とを含むことを特徴とする請求項1に記載のスピネル製造用混合溶液。

【請求項6】前記カルボン酸（カルボキシル基を持つ有機化合物）が、 R_1COOH , $R_2(COOH)_2$, $R_3(COOH)_3$ のいずれかであることを特徴とする請求項5に記載のスピネル製造用混合溶液。〔但し、 R_1 は炭素数が0~10のアルキル基、 R_2 は炭素数が0~10のアルキル基、 R_3 は炭素数が1~10のアルキル基を示す。〕

【請求項7】沸点が120°C以上の水溶性有機物を含むスピネル製造用混合溶液を乾燥し、該乾燥物を加熱して複合酸化物に転化させることを特徴とするスピネルの製造方法。

【請求項8】水溶性無機アルミニウム塩、水溶性無機マグネシウム塩及び沸点が120°C以上の水溶性有機物を含む溶液を乾燥し、該乾燥物を加熱して複合酸化物に転化させることを特徴とする請求項7に記載のスピネルの製造方法。

【請求項9】前記水溶性有機物が、沸点が120°C以上の一価アルコール、多価アルコールのモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、または、沸点が120°C以上の上記多価アルコールのポリマーを含む水溶性高分子化合物、単糖類、二糖類、多糖類、炭水化物、カルボン酸類およびその塩、界面活性剤であることを特徴とする請求項7または8に記載のスピネルの製造方法。

【請求項10】前記水溶性高分子化合物が、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸およびその誘導体、ポ

10

20

30

40

50

リビニルアルコールおよびその誘導体、セルロースおよびその誘導体であることを特徴とする請求項9に記載のスピネルの製造方法。

【請求項11】水溶性のカルボン酸（カルボキシル基を持つ有機化合物）のアルミニウム塩と、水溶性のカルボン酸（カルボキシル基を持つ有機化合物）のマグネシウム塩とを含む溶液を乾燥し、該乾燥物を加熱して複合酸化物に転化させることを特徴とする請求項7に記載のスピネルの製造方法。

【請求項12】前記カルボン酸（カルボキシル基を持つ有機化合物）が、 R_1COOH , $R_2(COOH)_2$, $R_3(COOH)_3$ のいずれかであることを特徴とする請求項11に記載のスピネルの製造方法。〔但し、 R_1 は炭素数が0~10のアルキル基、 R_2 は炭素数が0~10のアルキル基、 R_3 は炭素数が1~10のアルキル基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピネル製造用混合溶液および該混合溶液を用いてスピネルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、スピネルの製造技術としては、(1)水溶性マグネシウム塩および水溶性アルミニウム塩の混合溶液を高温下の酸化雰囲気中に噴霧し、短時間で熱分解させてスピネルを合成する方法(噴霧熱分解法)。(2)水溶性マグネシウム塩および水溶性アルミニウム塩の酸性混合溶液をアルカリでpH調整して水酸化物の沈殿を生成させ、この沈殿物を熱処理してスピネルを合成する方法(共沈法)。

などが知られている。

【0003】また、上記(2)の共沈法の一例として、特開昭59-232915号公報には、

(3)水溶性マグネシウム塩および水溶性アルミニウム塩の混合水溶液をアルコールの存在下で、アルカリでpH調整して沈殿物を生成させ、この沈殿物を乾燥し、焼成してスピネルを合成する方法。

が記載されている。この(3)の方法では、特にアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール)の存在下でpHを調整して共沈させることで、凝集性が低く、低結晶化度の微粒状スピネル原料粉体を得ようとするものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記従来技術(1)では、スピネルを得るための熱処理として噴霧熱分解法を用いている。即ち、原料溶液を高熱に保った反応容器(噴霧熱分解装置)に噴霧し、秒単位の短時間に複合酸化物の状態まで熱分解させる方法を用いている。このため、反応容器(噴霧熱分解装置)は、大型で高価なものが必要になるという問題があった。

【0005】また、原料溶液の供給速度を大きくする

と、該溶液の熱容量が大きいために十分な高温が維持できなくなるだけではなく、原料のマグネシウム塩およびアルミニウム塩の分解反応が不十分となり、不純物の混入を招く恐れがある。従って、単位時間あたりの原料溶液の供給速度を大きくすることができないため、生産効率が低く、大量生産に非常に制約が大きいという問題があった。

【0006】一方、前記従来技術(2)、(3)の共沈法では、アルカリによるpH調整で沈殿を生成させるため、微細な粉末が得やすいという長所がある反面、マグネシウムの水酸化物、アルミニウムの水酸化物が別々の沈殿となり易く、均質な複合酸化物を作り難いという問題があった。

【0007】本発明は、上記問題点を解消することを目的とするものであって、特に、噴霧熱分解装置のような非効率で高コストな熱処理装置を使わず、また、原子レベルで混合した溶液の混合状態を失わずに均質なMgAl₂O₄、スピネル(複合酸化物)を得ることができる「スピネル製造用混合溶液」および該混合溶液を用いた「スピネルの製造方法」を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、均質なスピネルを得ることを意図して鋭意研究を重ねた結果、特定の有機物が共存する原料溶液を調製し、該有機物を酸化除去すると同時にスピネル(複合酸化物)に転化させることで、上記目的が達成できることを見いだし、本発明を完成したものである。

【0009】即ち、本発明に係る「スピネル製造用混合溶液」は、

- ・沸点が120°C以上の水溶性有機物を共存させること(請求項1)、を特徴(発明を特定する事項)とし、また、
- ・水溶性無機アルミニウム塩、水溶性無機マグネシウム塩および沸点が120°C以上の水溶性有機物を含む溶液からなること(請求項2)、
- ・水溶性のカルボン酸(カルボキシル基を持つ有機化合物)のアルミニウム塩と水溶性のカルボン酸(カルボキシル基を持つ有機化合物)のマグネシウム塩とよりなる混合溶液からなること(請求項5)、

を特徴(発明を特定する事項)とする。

【0010】一方、本発明に係る「スピネルの製造方法」は、

- ・本発明に係る上記スピネル製造用混合溶液を用いるものであって、該混合溶液を乾燥し、この乾燥物を加熱焼成して複合酸化物(スピネル)に転化させること(請求項7、8、11)、を特徴(発明を特定する事項)とする。

【0011】本発明は、スピネル製造用原料であるアルミニウム源およびマグネシウム源に沸点が120°C以上の水溶性有機物を共存させた混合溶液(水溶液)を特徴とし、また、この混合溶液(水溶液)を乾燥し、該乾燥物を加熱焼成して複合酸化物(スピネル)に転化させることを

特徴とする。本発明によれば、乾燥物の加熱焼成時に、該乾燥物に共存する有機物を蒸発ないしは酸化除去すると同時にスピネルに転化させることができ、この“有機物の蒸発ないしは酸化(熱分解)”は、スピネル製造用原料として使用したアルミニウム源およびマグネシウム源の分解を促進させ、両者の均質な混合状態を損なわずに複合酸化物の状態(スピネル)に転化させることができ、MgAl₂O₄スピネル相以外の結晶相が共存していないスピネルが得られるという作用効果が生じる。

10 【0012】

【発明の実施の形態】(第1の実施形態)本発明において、沸点が120°C以上の水溶性有機物を共存させる第1の実施形態としては、アルミニウム源およびマグネシウム源として、水溶性無機アルミニウム塩および水溶性無機マグネシウム塩を用い、この混合溶液(水溶液)に沸点が120°C以上の水溶性有機物を添加して“スピネル製造用混合溶液(水溶液)”を調製する例である。そして、この混合溶液(水溶液)を乾燥し、該乾燥物を加熱焼成して上記有機物を蒸発ないしは酸化除去すると同時に、スピネル(複合酸化物)に転化させるものである。

【0013】この第1の実施形態について説明すると、まず、水溶性無機アルミニウム塩および水溶性無機マグネシウム塩を水に溶解し、これに沸点が120°C以上の水溶性有機物(又は該有機物を水に溶解させた水溶液)を添加して、混合溶液(水溶液)を調製する。次に、この混合溶液(水溶液)を乾燥温度で加熱し、水を蒸発させて有機物共存乾燥物を得る。続いて、この乾燥物を加熱焼成し、有機物の分解と共にアルミニウム塩およびマグネシウム塩を熱分解させ、有機物を除去すると同時に複合酸化物に転化させて、MgAl₂O₄スピネルを得る。

【0014】混合溶液(水溶液)を乾燥温度で加熱し、水を蒸発させて得られた上記“有機物共存乾燥物”は、無機アルミニウム塩およびマグネシウム塩が有機物に溶解した溶液、ないしは、均一に分散した溶液となる。そして、この溶液を加熱焼成することにより、前記したように、アルミニウム塩およびマグネシウム塩の分解を促進させ、両者の均質な混合状態を損なわずに複合酸化物の状態(スピネル)に転化させることができ、MgAl₂O₄スピネル相以外の結晶相が共存していないスピネルが得られるという作用効果が生じる。このような水溶性有機物が共存しない場合、無機アルミニウム塩またはマグネシウム塩の一方が先に分解し、両者の混合水溶液における原子レベルでの均質な混合状態から、どちらか一方の偏析が生じてしまい、その結果として、スピネル相以外の酸化物の結晶相が混入することになる。

【0015】第1の実施形態において、沸点が120°C未満の水溶性有機物の共存では、加熱焼成に先立つ乾燥工程で、水の蒸発と共にこの有機物が蒸発し、共存させることができ難くなり、前記“有機物共存乾燥物”が得られ難いので好ましくない。特に、この第1の実施形態に

において、一価アルコールを使用する場合、例えば沸点が117.3℃の1-ブタノール(共沸温度: 92.7℃)を使用すると、水との間に低い共沸温度をもつため、乾燥時に水と共に蒸発し、共存させることができないので、使用することができない。

【0016】第1の実施形態において、沸点が120℃以上の水溶性有機物の添加量は、使用する水溶性有機物の種類によって異なり、その好ましい範囲を特定することができないが、おおよその目安として、水溶性無機アルミニウム塩およびマグネシウム塩の合計量に対し1~50重量%が好ましい。1重量%未満では、乾燥物中の共存有機物の量が少なく、所望の作用効果が生じ難いので好ましくなく、逆に、50重量%を超えると、有機物の燃焼による発熱が大きく焼成温度が上がり過ぎるので、また、最終製品に寄与しない原料の増加によるコストアップなどの不利益を招くので、同じく好ましくない。

【0017】第1の実施形態において使用可能な水溶性有機物としては、沸点が120℃以上の一価アルコール、多価アルコールのモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、または、沸点が120℃以上の上記多価アルコールのポリマーを含む水溶性高分子化合物、単糖類、二糖類、多糖類、炭水化物、カルボン酸類およびその塩、界面活性剤を用いることができる。これらを具体的に列挙すると、次のとおりである。

【0018】[一価アルコールの具体例] : 1-ペンタノール(沸点138.3℃), 1-ヘキサノール(沸点157.9℃), 1-ヘプタノール(沸点175.8℃), 1-オクタノール(沸点183℃), 2-オクタノール(沸点179.5℃), モノエタノールアミン(沸点171℃), ジエチレングリコール・モノエチルエーテル(沸点218℃)。その他、炭素数が10までのアルキルアルコール、アミノアルキルアルコール、および、その異性体、誘導体。

【0019】[多価アルコールのモノマーの具体例] : ジエタノールアミン(沸点217℃), トリエタノールアミン(沸点277℃), エチレングリコール(沸点197.5℃), プロピレングリコール(沸点188.2℃), グリセリン(沸点29.0℃), 1,5-ペンタンジオール(沸点238℃)。その他、炭素数が10までのアルキル基に水酸基(-OH)が2個以上結合して成る多価アルコール。

【多価アルコールのダイマーの具体例】: ジエチレングリコール(沸点245℃), エチレンプロピレングリコール、それらの誘導体、および、他の2価アルコールが縮合して得られたダイマー。

【多価アルコールのトリマーの具体例】: トリエチレングリコール(沸点278.3℃), トリプロピレングリコール、それらの誘導体、および、他の2価アルコールが縮合して得られたトリマー。

【0020】[水溶性高分子化合物の具体例] : ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸およびその誘導体、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、セルロースお

およびその誘導体。

【単糖類、二糖類、多糖類、炭水化物の具体例】: ソルビトール、デキストリン、澱粉、グリコーゲン、ペントース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マルトース、サッカロース、ラクトース、マンノース。

【カルボン酸類およびその塩の具体例】: クエン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸、マンノン酸、および、それらの塩。

【0021】[界面活性剤の具体例] :

10 ① アルキレンオキサイド系、ポリエーテル系、ポリエステル系の非イオン性界面活性剤。
② 脂肪酸系、アルファスルホ脂肪酸エステル塩系、直鎖アルキルベンゼン系、アルキルベンゼンスルホン酸塩系、高級アルコール系、硫酸アルキル塩系、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩系、モノアルキルリン酸エステル塩系、 α -オレフィン系、 α -オレフィンスルホン酸塩系の陰イオン系界面活性剤。

③ モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムのクロライド、または、アセテートからなる陽イオン界面活性剤。

【0022】なお、第1の実施形態において、水溶性無機アルミニウム塩、水溶性無機マグネシウム塩としては、硝酸塩や塩酸塩、硫酸塩など、一般的な水溶性無機塩を任意に使用することができる。

【0023】(第2の実施形態) 本発明において、沸点が120℃以上の水溶性有機物を共存させる他の実施の形態(第2の実施形態)としては、アルミニウム源およびマグネシウム源として、水溶性のカルボン酸(カルボキシル基を持つ有機化合物: 以下同じ)のアルミニウム塩および水溶性のカルボン酸のマグネシウム塩を用いて“スピネル製造用混合溶液(水溶液)”とする例である。そして、この混合溶液(水溶液)を、前記第1の実施形態と同様、乾燥し、該乾燥物を加熱焼成して上記カルボン酸を酸化除去すると同時に、スピネル(複合酸化物)に転化させるものである。

【0024】この第2の実施形態について説明すると、まず、水溶性のカルボン酸のアルミニウム塩および水溶性のカルボン酸のマグネシウム塩とを水に溶解し、混合溶液とする。次に、この混合溶液を乾燥し、水を除去して“有機物共存乾燥物”を得る。続いて、この乾燥物を加熱焼成することにより、カルボン酸を酸化除去すると同時にアルミニウム塩およびマグネシウム塩を熱分解させて複合酸化物に転化させ、 $MgAl_2O_4$ スピネルを得る。

【0025】この第2の実施形態においても、前記第1の実施形態の場合と同様、有機物共存乾燥物の加熱焼成時に、この乾燥物中のカルボン酸(カルボキシル基を持つ有機化合物)の酸化除去によりアルミニウム塩およびマグネシウム塩の分解を促進させ、両者の均質な混合状態を損なわずに複合酸化物の状態(スピネル)に転化させることができ、 $MgAl_2O_4$ スピネル相以外の結晶相が共存

していないスピネルが得られるという作用効果が生じる。

【0026】第2の実施形態において、カルボン酸(カルボキシル基を持つ有機化合物)としては、一価のカルボン酸である「 $R_1 COOH$ 」の構造を持ちアルキル基 R_1 の炭素量が0~10のもの、二価のカルボン酸である「 $R_2 (COOH)_2$ 」の構造を持ちアルキル基 R_2 の炭素量が0~10のもの、三価の脂肪酸である「 $R_3 (COOH)_3$ 」の構造を持ちアルキル基 R_3 の炭素量が1~10のものが使用できる。これらを具体的に列挙すると、次のカルボン酸の使用が好ましい。

・ $R_1 COOH$: 蟻酸、酢酸、プロピオン酸、マンノン酸。

・ $R_2 (COOH)_2$: 蔗酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸。

・ $R_3 (COOH)_3$: クエン酸。

(特に、三価のカルボン酸であるクエン酸の使用が好適である。)

【0027】

【実施例】次に、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明する。

【0028】<実施例1> 硝酸アルミニウム0.2molと硝酸マグネシウム0.1molとをガラスビーカー中で1リットルの水に溶解し、マグネチックホットスターで攪拌しながらジエチレングリコール(沸点: 245°C)を11.7g 添加し、さらに攪拌してスピネル製造用混合溶液を調製した。

【0029】次に、ヒーターのスイッチを入れ、ビーカー中の上記混合溶液を水が蒸発するまで加熱しながらスターで攪拌した。続いて、ビーカーからスターの攪拌子を取り出した後、400°Cで焼成して白色粉末を得た。この白色粉末をアルミナ坩堝に移し、さらに850°Cで5時間焼成して、MgとAlの比が1対2のMgAl₂O₄スピネルを得た。このスピネル粉末の比表面積は68m²/gであり、X線回折の結果では、MgAl₂O₄スピネル相以外の結晶相は共存していなかった。

【0030】<実施例2> クエン酸アルミニウムを0.2molとクエン酸マグネシウム0.1molとをガラスビーカー中で1リットルの水に溶解してスピネル製造用混合溶液を調製した。このスピネル製造用混合溶液を、マグネチックホットスターで攪拌しながら、水が蒸発するまで加熱した。続いて、ビーカーからスターの攪拌子を取り出した後、400°Cで焼成して白色粉末を得た。この白色粉末をアルミナ坩堝に移し、さらに850°Cで5時間焼成して、MgとAlの比が1対2のMgAl₂O₄スピネルを得た。このスピネル粉末の比表面積は55m²/gであり、X線回折の結果では、MgAl₂O₄スピネル相以外の結晶相は共存していなかった。

【0031】<比較例1>この比較例1では、前記実施例1で用いたジエチレングリコールを添加しない例であ

る。即ち、硝酸アルミニウムを0.2molと硝酸マグネシウム0.1molとをガラスビーカー中で1リットルの水に溶解し、マグネチックホットスターで攪拌してスピネル製造用混合溶液を調製した。

【0032】この混合溶液に対して、前記実施例1と同様、水が蒸発するまで加熱し、続いて、400°Cで焼成して粉末を得た。この粉末をアルミナ坩堝に移し、さらに850°Cで5時間焼成した。得られた粉末の比表面積を測定し、また、X線回折を行った。その結果、比表面積は60m²/gであり、X線回折の結果では、MgAl₂O₄スピネル以外にMgOが混入していた。

【0033】<比較例2> 比較例2では、前記実施例1で配合した“ジエチレングリコール(沸点: 245°C)”にかえて、沸点が120°C未満の“1-ブタノール(沸点: 117.3°C)”を配合した例である。即ち、硝酸アルミニウムを0.2molと硝酸マグネシウム0.1molとをガラスビーカー中で1リットルの水に溶解し、マグネチックホットスターで攪拌しながら1-ブタノール(沸点: 117.3°C)を11.7g 添加し、さらに攪拌してスピネル製造用混合溶液を調製した。

【0034】この混合溶液に対して、前記実施例1と同様、水が蒸発するまで加熱し、続いて、400°Cで焼成して粉末を得た。この粉末をアルミナ坩堝に移し、さらに850°Cで5時間焼成した。得られた粉末の比表面積を測定し、また、X線回折を行った。その結果、比表面積は62m²/gであり、X線回折の結果では、MgAl₂O₄スピネル以外にMgOが混入していた。

【0035】<比較例3> この比較例3では、前記比較例2の混合溶液を用い、これを従来の共沈法によってスピネルを製造した例である。すなわち、前記比較例2と同様、硝酸アルミニウムを0.2molと硝酸マグネシウム0.1molとをガラスビーカー中で1リットルの水に溶解し、プロペラ攪拌器で攪拌しながらエタノール(沸点: 78.3°C)を100g 添加し、さらに攪拌し混合溶液とした。

【0036】この混合溶液にアンモニア0.85molを含む2.5%のアンモニア水57.8gを加えて沈殿を生成させた。この沈殿物を含む液を150°Cの乾燥機で10時間乾燥させて水とエタノールを除去した後、400°Cで5時間焼成し、アルミナ坩堝に移し、さらに850°Cで5時間焼成して粉末を得た。この粉末の比表面積は72m²/gであり、X線回折の結果では、主たる結晶相はMgAl₂O₄スピネルであったが、MgOが共存していた。

【0037】前記実施例1および実施例2では、MgAl₂O₄スピネル相以外の結晶相が共存しないスピネルが得られたが、比較例1(有機物を添加しない例)、比較例2(1-ブタノール(沸点: 117.3°C)を添加した例)、比較例3(従来の共沈法による例)は、いずれもMgOが共存していた。

【0038】

【発明の効果】本発明は、以上詳記したとおり、沸点が

120°C以上の水溶性有機物共存のスピネル製造用混合溶液を特徴とし、そして、この混合溶液を乾燥した後加熱焼成して、該有機物を酸化除去すると同時に複合酸化物

(スピネル)に転化させることを特徴とし、これにより、 $MgAl_2O_4$ スピネル相以外の結晶相が共存していないスピネルが得られるという効果が生じる。

フロントページの続き

(72) 発明者 杉浦 正治
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G031 AA03 AA29 BA27 CA01 GA05
4G069 AA01 BB06A BB06B BC10A
BC10B BC16A BC16B EC02Y
EC24
4G076 AA02 AA18 AB07 AC02 BA39
BC01 BC08 CA14 CA28 CA30
DA01